

nimmt eine zweimal längere Basis ein, die zwei Drittheile der Kopflänge erreicht. Schuppen und Kielrippen, deren letztere 30 bis 32 den Bauchkiel bilden, sind mässig stark.

SITZUNG VOM 21. JULI 1853.

Eingesendete Abhandlungen.

Über einige Bitterstoffe.

Von **Fr. Rochleder** und **Dr. R. Schwarz.**

Fortsetzung zu

I. ÄSCULIN.

Wir haben in einer Arbeit über das Äsculin, die wir der kais. Akademie der Wissenschaften vorzulegen die Ehre hatten, die Zusammensetzung dieses Bitterstoffes festgestellt und die Producte, in welche er unter Einwirkung von Säuren, bei erhöhter Temperatur zerfällt, beschrieben. In jener Mittheilung haben wir versprochen, die Einwirkung des Emulsin oder der Synaptase auf das Äsculin genauer zu untersuchen, und lassen die Resultate, die sich dabei ergaben, hier folgen.

Wird Äsculin in kaltem Wasser gelöst und die kalt gesättigte Lösung, mit einer Lösung von Emulsin (aus süssen Mandeln) vermischt, an einem mässig warmen Orte (bei einer Temperatur von 26°—30° C.) hingestellt, so beginnt bald eine Trübung in der Flüssigkeit und es setzt sich am Boden des Gefässes nach und nach eine Schichte eines weissen, pulverigen Körpers ab. Die anfangs bittere Flüssigkeit verliert ihren bitteren Geschmack und schmeckt zuletzt süss, der am Boden abgelagerte Körper ist Äsculetin, wie nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, seine Eigenschaften und Zusammensetzung zeigten. Ein kleiner Theil dieses Körpers ist in der Flüssigkeit gelöst. Wird diese im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit heissem Weingeist behandelt, so bleibt das Emulsin ungelöst, während Äsculetin und Zucker in Lösung über-

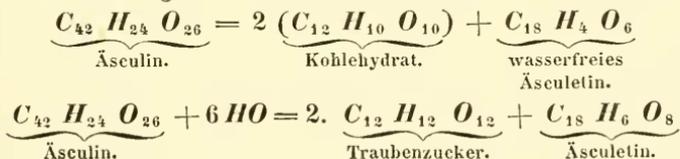
gehen. Diese beiden Substanzen werden durch Behandlung mit wenig kaltem Wasser, in dem das Äsculetin schwerlöslich ist, oder vollkommen durch Fällen der siedenden Lösung mit Bleizucker, Abfiltriren von dem Äsculetin-Bleioxyd, Entfernen des Bleies durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit, zur Syrupsdicke, von einander getrennt. Der so erhaltene Zucker gährt beim Zusatz von Hefe, reducirt die alkalische Kupferoxydlösung zu Oxydul. Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Zuckers gab folgendes Resultat:

0·300 Substanz gaben 0·4455 Kohlensäure und 0·1993 Wasser, auf 100 Theile berechnet:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{12} = 72$	— 40·00	— 40·50
$H_{12} = 12$	— 6·66	— 7·38
$O_{12} = 96$	— 53·34	— 52·12
	<hr style="width: 100%;"/>	<hr style="width: 100%;"/>
	180 — 100·00	— 100·00

Wir versuchten die Menge von Zucker zu bestimmen, die aus einer bestimmten Menge von Äsculin auf diese Weise gebildet wird und fanden dass 1·032 Gr. Äsculin dabei 0·7300 Gr. bei 100° C. getrockneten Traubenzuckers lieferten. Der von uns aufgestellten Formel des Äsculin zufolge, hätten wir 0·7676 Zucker erhalten sollen, was bei einem derartigen Versuche, so genau als erwartet werden kann, mit dem berechneten Resultate übereinstimmt. Wir glauben, diesen Versuch als Beweis für die Richtigkeit der von uns aufgestellten Formel des Äsculin ansehen zu können.

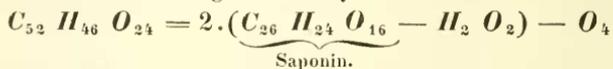
Die Zusammensetzung und Constitution des Äsculin, so wie seine Zersetzung durch verdünnte Mineralsäuren oder Emulsin wird demnach durch folgendes Schema versinnlicht.



III. Saponin.

Das Saponin wurde zuerst in der Wurzel der *Saponaria officinalis* L. aufgefunden. Bley fand später einen eigenthümlichen Stoff in der Wurzel von *Gypsophila Struthium* L., den er Struthiin nannte. Bussy bewies die Identität des Struthiin mit dem Saponin.

Frémy stellte Versuche zur Ausmittlung der Zusammensetzung des Saponin an. Die von ihm bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel $C_{26} H_{24} O_{16}$ oder $C_{24} H_{21} O_{15}$ die, wie wir später zeigen werden, noch ein Äquivalent Wasser mehr enthält, als in dem bei $100^{\circ} C.$ getrockneten Saponin enthalten ist. Frémy fand ferner in den Früchten der Rosskastanie eine Substanz die in Wasser leicht, in Weingeist um so schwerer löslich war, als dieser weniger Wasser enthielt, die sich in Äther nicht löste, deren wässrige Lösung stark schäumte und durch Erwärmen bei Gegenwart von Säuren in eine Säure übergang, die in Wasser unlöslich ist und sich in Form von weissen Flocken ausscheidet. Diese Säure, welche nach Frémy mit Alkalien krystallisirte Salze gibt, und sich auch bei Einwirkung von Alkalien auf den Stoff der Rosskastanien bildet, hat er Äsculinsäure genannt. Da die Löslichkeitsverhältnisse des Saponins in Wasser, Alkohol und Äther dieselben sind, wie bei dem Stoffe der Rosskastanien, da ferner die wässrige, schäumende Lösung des Saponin beim Erhitzen nach Zusatz einer Mineralsäure ebenfalls unter Ausscheidung weisser Flocken zersetzt wird, hat Frémy den Stoff der Rosskastanienfrüchte für identisch mit dem Saponin erklärt. Der Äsculinsäure gibt Frémy die Formel



Da es uns nicht gelang, aus dem Saponin eine Säure von den Eigenschaften der Äsculinsäure von Frémy darzustellen, so ist entweder der Stoff der Rosskastanien nicht Saponin oder die Angaben über die Äsculinsäure müssten unrichtig sein, was erst durch eine Untersuchung der Rosskastanien ausgemittelt werden kann.

Das Saponin wurde später auch in der Wurzel von *Gypsophila fastigiata* L., *G. altissima* L., und *G. acutifolia* Fisch. nachgewiesen. Malapert fand Saponin in *Dianthus caryophyllus* L., *D. Carthusianorum* L., *D. Caesius* L., *D. prolifer* L., in *Silene inflata* L., in allen Theilen von *Silene nutans* L. mit Ausnahme des Samens, in *Lychnis calcedonica* L., *Lychnis flos Cuculi* L. und der Wurzel von *Lychnis vespertina* Sibth., ebenso in der Wurzel und den Samen von *Agrostenema Githago* L. In der Rinde von *Quillaja Saponaria* ist nach Le Beuf eine grosse Menge von Saponin enthalten. In *Anagallis arvensis* L. und *A. coerulea* Schreb. ist nach den Versuchen von Malapert ebenfalls Saponin

enthalten. Das Saponin dürfte auch in den Früchten der *Pircunia abyssinica*, in vielen Sapindaceen und Mimoseen enthalten sein, und so einen im Pflanzenreiche weit verbreiteten Stoff darstellen.

Das Saponin wurde von uns auf folgende Weise dargestellt: Die zerschnittene Wurzel von *Gypsophyla* wurde mit 40gradigem Weingeist ausgekocht, die siedendheiss filtrirte Lösung vier und zwanzig Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen, wobei sich ein weisser Absatz von Saponin bildete und dieser auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol, dem Äther zugesetzt war, gut ausgewaschen, hierauf bei 100° C. getrocknet. Das so dargestellte Saponin hatte die Eigenschaften, die sich von diesem Körper in den Lehrbüchern angegeben finden, es ist farblos, leicht löslich im Wasser zu einer schäumenden Flüssigkeit, schwer löslich in kaltem, leichter im heissen Weingeist, unlöslich in Äther. Der Staub desselben reizt heftig zum Niesen. Die wässerige Lösung mit Salzsäure und Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, gibt einen flockigen, in Wasser nicht, aber in Alkohol löslichen Niederschlag, der weder Farbe noch Geruch besitzt. Die wässerige Saponinlösung gibt mit Bleizuckerlösung vermischt, einen gelatinösen Niederschlag, wird dieser abfiltrirt und das Filtrat zum Sieden erhitzt, so entsteht von Neuem ein weisser, etwas weniger galatinöser Niederschlag, der jedoch beim Auswaschen auf dem Filter aufquillt und gelatinös und durchscheinend wird.

Wir geben hier die Resultate von drei Analysen des bei 100° C. getrockneten Saponin. Das Material zu jeder Darstellung war aus einer andern Partie der Wurzel dargestellt.

- I. 0·4133 Subst. gaben 0·7725 Kohlensäure und 0·2625 Wasser.
 0·4163 „ „ 0·0133 Asche.
 II. 0·3425 „ „ 0·6600 Kohlensäure „ 0·2170 Wasser.
 III. 0·3110 „ „ 0·6005 „ „ 0·2095 „

Dies gibt auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	I.	II.	III.
24 Äq. Kohlenstoff =	144 —	52·17 —	52·45 —	52·55 —
20 „ Wasserstoff =	20 —	7·24 —	7·30 —	7·03 —
14 „ Sauerstoff =	112 —	40·59 —	40·25 —	40·42 —
	276 —	100·00 —	100·00 —	100·00 —

Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt rührt von einer geringen Menge einer Verunreinigung mit schwer zu entfernenden, harzartigen Körpern her, so wie von einer Spur eines Zersetzungsproductes des

Saponin, das reicher an Kohlenstoff und ärmer an Sauerstoff ist, als das Saponin, aber mit diesem gleichviel Wasserstoff enthält.

Das Saponin, dessen Analyse unter II. mitgetheilt ist, wurde in einer etwas anderen Weise dargestellt, als das zur Analyse I. und III. verwendete. Es wurde nämlich Saponin in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser angerührt und Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Der schwarzen Flüssigkeit, die vollkommen mit dem Schwefelblei durchs Filter geht, wurde Alkohol zugesetzt, worauf sie vom Schwefelblei klar abfiltrirt werden konnte, welches mit etwas Saponin auf dem Filter zurückblieb. Die Flüssigkeit wurde zur Honigdicke verdunstet und mit Alkohol, dem etwas Äther zugesetzt war, ausgefällt und bei 100° C. getrocknet; man sieht hieraus, dass das Saponin kein Gemenge zweier Körper ist, indem die Substanz, welche in dem Bleiniederschlage enthalten ist, der in der Kälte entsteht, dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Saponin vor der Behandlung mit Bleizucker, wobei es sich von selbst versteht, dass der Niederschlag der durch Erhitzen in der bleizuckerhaltigen Saponinlösung enthalten ist, die von dem ersten Niederschlage abfiltrirt wurde, dieselbe Substanz enthalten muss, wie der erste, in der Kälte entstandene. Auf dieselbe Weise, wie der erste Niederschlag kann auch der zweite zur Abscheidung des Saponin verwendet werden.

Wird die wässrige Lösung des Saponin mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich nach einigen Augenblicken und es scheiden sich Flocken aus, die weiss oder schwach gelblich gefärbt, gelatinös sind, und nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch ein Filter von diesen getrennt werden. Zur Reindarstellung ist es am zweckmässigsten, diese Substanz in siedender Essigsäure zu lösen, die Lösung siedend zu filtriren, das Filtrat mit Wasser zu mischen und erkalten zu lassen. Die ausgeschiedenen weissen Flocken werden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen.

Durch mehrere Stunden bei einer Temperatur von 120° bis 125° C. getrocknet, gab dieser Körper bei der Analyse folgendes Resultat:

0·2440	Substanz	gaben	0·3623	Kohlensäure	und	0·1870	Wasser.
0·1270	„	„	0·0010	Asehe.			

Dies entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
12 Äq. Kohlenstoff	=	72 —	63·16 — 63·35
10 „ Wasserstoff	=	10 —	8·77 — 8·57
4 „ Sauerstoff	=	32 —	28·07 — 28·08
		<hr/>	<hr/>
		114 —	100·00 — 100·00

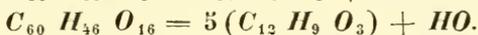
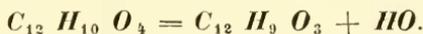
Eine auf dieselbe Weise dargestellte Substanz, durch vier und zwanzig Stunden bei 100° C. getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·3065 Substanz gaben 0·7535 Kohlensäure und 0·2420 Wasser.

Der Körper enthielt eine sehr geringe Menge von Aschenbestandtheilen.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
60 Äq. Kohlenstoff	=	360 —	67·41 — 67·04
46 „ Wasserstoff	=	46 —	8·61 — 8·88
16 „ Sauerstoff	=	128 —	23·98 — 24·08
		<hr/>	<hr/>
		534 —	100·00 — 100·00



Diese Zusammensetzung, die Unlöslichkeit dieses Körpers in Wasser, seine Löslichkeit in Alkohol und siedender Essigsäure, sein Verhalten bei der trockenen Destillation, seine Fähigkeit sich in mässig concentrirter Schwefelsäure mit rother, in concentrirter mit gelbbrauner Farbe zu lösen, mit Alkalien und Erden in Wasser lösliche, bittere Verbindungen zu liefern, stellen denselben als identisch mit der Chinovasäure oder Chinovabitter dar.

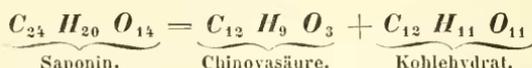
Die Flüssigkeit, aus welcher sich dieser Körper abgeschieden hat, enthält neben der freien Schwefelsäure oder Salzsäure, die zur Zersetzung des Saponin angewendet wurde, noch eine organische Substanz in Lösung. Sie wird mit kohlensaurem Bleioxyd oder Bleioxydhydrat versetzt, von dem gebildeten schwefelsauren Bleioxyd oder basischen Chlorblei abfiltrirt, mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt, von den gefällten Spuren von Schwefelblei abfiltrirt und mit Thierkohle behandelt. Nach dem Verdunsten hinterlässt sie einen fadschmeckenden, in Wasser leicht löslichen, gelbbraunlich gefärbten Rückstand der bei 100° C. getrocknet, folgende Zahlen bei der Analyse gab.

0·2205 Substanz gaben 0·3395 Kohlensäure und 0·1300 Wasser.

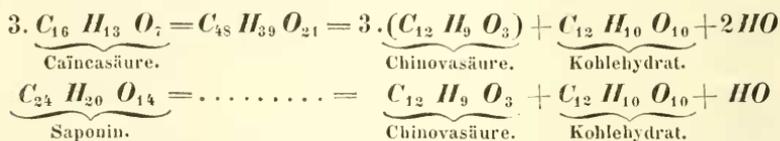
In 100 Theilen folgender Zusammensetzung entsprechend:

	Berechnet.	Gefunden.
12 Äq. Kohlenstoff =	72 — 42·10 —	41·99
11 „ Wasserstoff =	11 — 6·44 —	6·55
11 „ Sauerstoff =	88 — 51·46 —	51·46
	171 — 100·00 —	100·00

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Saponin mit der seiner Zersetzungsproducte, so ergibt sich folgende einfache Beziehung:



Die Caïnçasäure hat die Zusammensetzung $C_{16} H_{13} O_7$, sie zerfällt in Chinovasäure und ein Kohlehydrat wie das Saponin, wenn sie in wässriger Lösung mit Säuren bei erhöhter Temperatur behandelt wird. Die Mengen von Chinovasäure und Kohlehydrat, die in beiden gepaarten Verbindungen enthalten sind, sind in verschiedenen Mengen mit einander vereinigt, in dem Saponin sind beide zu gleichen Äquivalenten enthalten, in der Caïnçasäure ist die Menge der Chinovasäure dreimal so gross auf dieselbe Menge eines Kohlehydrates.



Bestimmte Verbindungen des Saponin mit Basen hervorzu- bringen, wurden ohne Erfolg versucht. Mit Alkalien eingedampft wird das Saponin braun, löst sich mit brauner Farbe in Wasser; Säuren scheiden keine Äsculinsäure Frémy's ab.

Wir wollen hier noch zweier Verbindungen erwähnen, die neben dem Saponin in der Wurzel enthalten sind und leicht bei einer geänderten Darstellung des Saponin zu einer Verunreinigung desselben und zu falschen Resultaten bei den Analysen führen können. Wird die Wurzel mit Weingeist ausgezogen und die siedende Lösung filtrirt, das abgeschiedene Saponin abfiltrirt, das Filtrat mit Bleizuckerlösung gefällt, der entstandene weisse Niederschlag durch ein Filter entfernt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupseconsistenz im Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Wasser-

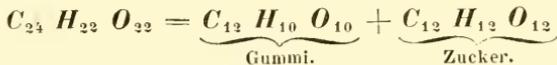
freiem Weingeist vermischt, so bildet sich ein flockiger Niederschlag von weisser Farbe, der mit Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet, ein weisses süssschmeckendes Pulver darstellt, das bei der Analyse folgende Zahlen gab.

0·3120 Substanz gaben 0·4835 Kohlensäure und 0·1900 Wasser.

Dies entspricht der Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
12 Äq. Kohlenstoff =	72 — 42·10 —	42·24
11 „ Wasserstoff =	11 — 6·44 —	6·76
11 „ Sauerstoff =	88 — 51·46 —	51·00
	171 — 100·00 —	100·00

Dieser Körper ist ein Gemenge von Gummi und Zucker, wovon das Erste in wasserfreiem Alkohol unlöslich, der zweite sehr schwer löslich ist.



Wir würden dieser Körper keine Erwähnung gethan haben, da es sich hier nicht um eine Analyse der Wurzel handelt, wir haben sie nur deshalb hier erwähnt, weil die Gegenwart von Zucker und Gummi uns Aufschluss gab, über die Ursache des Mangels an Übereinstimmung bei einer grossen Anzahl von Analysen, die wir mit Saponia anstellten, das auf etwas andere Weise bereitet war. Kocht man nämlich die Wurzel mit schwachem Weingeist aus, dampft den Auszug ab, und versetzt ihn mit wasserfreiem Weingeist, so erhält man anscheinend reines Saponin in reichlicher Menge.

Es ist jedoch, auf diese Weise dargestellt, mit Gummi oder Gummi und Zucker verunreinigt. Wir führen hier nur zwei von den vielen Analysen an, deren Resultate von denen abweichen, die man bei der Analyse des reinen Saponin erhält.

I. 0·4230 Substanz gaben 0·7800 Kohlensäure und 0·3830 Wasser, bei 100° C getrocknet.

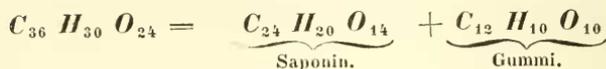
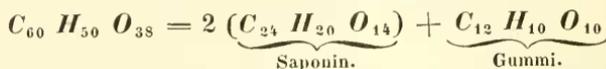
Dies entspricht der Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
60 Äq. Kohlenstoff =	360 — 50·42 —	50·30
50 „ Wasserstoff =	50 — 7·00 —	7·43
38 „ Sauerstoff =	304 — 42·58 —	42·27
	714 — 100·00 —	100·00

II. 0·3965 Substanz gaben 0·7145 Kohlensäure und 0·2570 Wasser bei 100° C. getrocknet.

Dies entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
36 Äq. Kohlenstoff =	216 — 49·31 —	49·14
30 „ Wasserstoff =	30 — 6·84 —	7·20
24 „ Sauerstoff =	192 — 43·85 —	43·66
	438 — 100·00 —	100·00



Das Saponin wird durch schwächere Säuren in derselben Weise zersetzt wie durch Schwefelsäure oder Salzsäure. Als wir diese Zersetzungsweisen noch nicht kannten, versuchten wir das Saponin durch Lösen desselben in einem Gemenge von siedendem Alkohol und Essigsäure zu reinigen, besonders einen geringen Gehalt an Aschenbestandtheilen auf diese Art zu entfernen. Das so gereinigte Saponin gab Zahlen, die mit dem auf die frühere Weise dargestellten nicht in Einklang zu bringen waren. Wir führen hier zwei Beispiele von solchen Analysen an:

I. 0·3195 Substanz gaben 0·6995 Kohlensäure und 0·2300 Wasser, bei 100° C. getrocknet.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
60 Äq. Kohlenstoff =	360 — 60·00 —	59·70
48 „ Wasserstoff =	48 — 8·00 —	7·99
24 „ Sauerstoff =	192 — 32·00 —	32·31
	600 — 100·00 —	100·00



II.

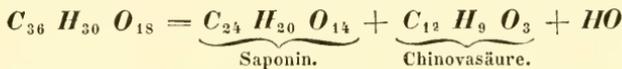
0·3330 Subst. gaben 0·7210 Kohlens. und 0·2470 Wasser bei 100° C. getrocknet.

0·3375 „ „ 0·6265 „ „ 0·2070 „ „ 100° C. „

0·2265 „ „ 0·4595 „ „ 0·1500 „ „ 100° C. „

	Berechnet.		Gefunden.		
			a.	b.	c.
36 Äq. Kohlenstoff = 216 —	55·38 —	55·69 —	55·56 —	55·32	
30 „ Wasserstoff = 30 —	7·69 —	7·77 —	7·47 —	7·79	
18 „ Sauerstoff = 144 —	36·93 —	36·54 —	36·97 —	36·89	
	<hr/>				
	390 —	100·00 —	100·00 —	100·00 —	100·00

Alle drei Analysen sind mit Substanz von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.



Eine, längere Zeit mit Essigsäure und Alkohol gekochte Menge von Saponin gab folgende Zusammensetzung:

0·2475 Substanz gaben 0·5665 Kohlensäure und 0·2015 Wasser bei 100° C. getrocknet.

Dies gibt in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
12 Äq. Kohlenstoff = 72 —	63·16 —	62·42
10 „ Wasserstoff = 10 —	8·77 —	9·04
4 „ Sauerstoff = 32 —	28·07 —	28·54
	<hr/>	
	114 —	100·00 —

Das Saponin war also beinahe gänzlich in Chinovasäure und Kohlehydrat zersetzt worden.

Den angeführten Versuchen nach schliesst sich demnach das Saponin dem Äsculin und andern Bitterstoffen an, deren Mehrzahl bei genauerer Untersuchung sich als gepaarte Verbindungen eines Kohlehydrates erwiesen haben.